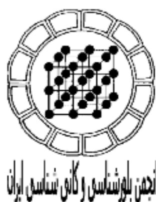
مجله
بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی



سال بیست و هشتم، شمارهٔ دوم، تابستان ۹۹، از صفحهٔ ۵۲۷ تا ۵۳۸

ساخت و بررسی ویژگی‌های ساختاری، نوری و فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های $BiFeO_3$/ اکسید گرافن کاهش‌یافته

فاطمه نوری، احمد قلی‌زاده*

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

(دریافت مقاله: ۹۸/۵/۱۲، نسخه نهایی: ۹۸/۸/۲۷)

چکیده: در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های $BiFeO_3$ / اکسید گرافن کاهش‌یافته (*BFO / RGO*) با ورود *RGO* در ساختار نانوذرات *BFO* به روش فراصوتی کوتاه مدت تهیه شدند. بررسی الگوهای پراش پرتو *X* و طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه نشان می‌دهد که کامپوزیت *BFO / RGO* با موفقیت سنتز شده است. جذب پرتوهای *UV-Vis* نشان می‌دهد که ورود *RGO* می‌تواند به‌طور موثری بازترکیب جفت‌های الکترون و حفره تولید شده در *BFO* را کاهش دهد و همچنین کامپوزیت‌های *BFO / RGO* دارای گاف انرژی کمتری نسبت به مقدار ۱٫۹۷ الکترون ولت برای *BFO* هستند. نانوکامپوزیت‌های *BFO / RG* عملکرد فوتوکاتالیزوری با ثباتی دارند و توانایی فوتوکاتالیزوری در تابش نور مرئی برای تخریب محلول آبی متیل اورانژ بسیار بالاتری از *BFO* اولیه نشان می‌دهند. سرانجام، سازوکار احتمالی برای عملکرد فوتوکاتالیزوری بهتر نانوکامپوزیت *BFO / RGO* بررسی شده است.

واژه‌های کلیدی: *نانوکامپوزیت؛ اکسید گرافن ؛ اکسید گرافن کاهش‌یافته؛ فریت بیسموت؛ ویژگی‌های ساختاری و نوری؛ فعالیت فتوکاتالیزوری*

مقدمه

مشکل عمده صنایع تولید رنگ‌های صنعتی سمی است که با گذر زمان محیط زیزور را تخریب می‌کنند. به دلیل اهمیت این موضوع، فتوکاتالیزورهایی سنتز می‌شوند تا پیش از ورود این آلودگی‌ها به محیط‌های آبی آن‌ها را تصفیه کرده و اثر منفی آن‌ها را کاهش دهند. امروزه بررسی تخریب ترکیب‌های رنگی توسط نیمرساناها به‌عنوان فتوکاتالیزورها بسیار اهمیت دارد [۱، ۲]. گاهی این فتوکاتالیزورها خود به‌تنهایی قادر به تخریب شدید ترکیب‌های رنگی نیستند. از این رو، تقویت‌کننده‌هایی به آن‌ها اضافه می‌شوند که می‌توانند درصد تخریب را بسیار افزایش دهند [۳، ۴].

مواد چندفرویی دو یا چند ویژگی فرویی (مانند فرو-الکتریک، فرومغناطیس، فروالاستیک و فروتروئید) [۱ ، ۵-۸] را در یک‌فاز دارا هستند. بااین‌حال، تعریف چندفرویی‌ها به نظم‌های بلندبرد دیگر مانند پادفرومغناطیس نیز گسترش یافته است. بنابراین هر ماده‌ای که بیش از یکی از این ویژگی‌ها را باهم داشته باشد چندفرویی نامیده می‌شود. امروزه چندفرویی بودن بیش‌تر به ترکیب فروالکتریک و مغناطیس (فرومغناطیس، پادفرومغناطیس) در یک ماده اشاره دارد [۵، ۶]. فریت بیسموت $BiFeO_۳$ (*BFO*) از چند فرویی‌های با همزیستی هم‌زمان پادفرومغناطیس و فروالکتریک در دمای اتاق است که ساختار پروسکایت لوزی‌رخ را نشان می‌دهد. نظم پاد-فرومغناطیس را با دمای نیل (T_N) حدود $۳۷۰ ^\circ C$ و ویژگی‌های فروالکتریک را با دمای کوری (T_C) بالا حدود $۸۳۰ ^\circ C$ است [۱، ۷، ۸].

گرافن ورقه‌ای دوبعدی از اتم‌های کربن با اتصال sp^2 در

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۰۸۱۶۷۸۱، نمابر: ۰۲۳۳۵۲۲۰۰۹۰، پست الکترونیکی: gholizadeh@du.ac.ir

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.2.18.0]
[DOI: 10.29252/ijcm.28.2.527]

وضعیتی قرار می‌گیرند که شبکه‌ای از شش‌ضلعی‌های منتظم را در حالت آرمانی ایجاد می‌کنند و هر اتم کربن با ۳ اتم کربن دیگر پیوند دارد [۹]. در این حالت، طول پیوند کربن-کربن در گرافن حدود ۰/۱۴۲ نانومتر است. گرافن با گاف نواری صفر دارای مقاومت الکترونی حدود 10^{-6} اهم‌سانتیمتر، چگالی جریان بالا و تحرک‌پذیری الکترونی بسیار بالا در دمای اتاق است. افزون بر این، گرافن ویژگی‌های مکانیکی، نوری، گرمایی و الکتروشیمیایی بی‌مانند، ترابرد هوایی، بی‌اثر بودن از نظر شیمیایی، رسانندگی گرمایی بالا، عبور نوری و آب‌گریزی بسیار بالا در مقیاس نانو دارد [۱۰]. اکسید گرافن در ساختار بلوری شش‌گوشی شکل می‌گیرد و به دلیل وجود گروه‌های اکسیژنی بر صفحات آن و به هم ریختن ساختار اصلی گرافنی، از ویژگی-های اصلی گرافن مانند رسانایی (الکتریکی-گرمایی) خوبی برخوردار نیست. البته به دلیل وجود گروه‌های اکسیژنی، اکسید گرافن توانایی برهم‌کنشی بهتری با مواد دارد و همچنین از زیست‌سازگاری بهتری برخوردار است. حضور گروه‌های عاملی در دو طرف صفحه و لبه‌های اکسید گرافن، موجب ویژگی آب‌دوستی و انحلال خوب این ماده در آب و حلال‌های آلی می‌شود [۱۱].

سنتز گرافن بسیار پرهزینه و سخت است؛ از این رو برای نزدیکی ساختار اکسید گرافن به گرافن، روش‌های مختلفی برای کاهش اکسید گرافن و تبدیل آن به گرافن وجود دارد [۹]. در این پژوهش، نخست اکسید گرافن به روش بهبود یافته تهیه شد و در ادامه در دماهای ۱۵۰، ۲۰۰ و $400\,^{\circ}C$ در جریان گاز مونواکسید کربن (CO) قرار گرفت. به این ترتیب، نمونه‌های اکسید گرافن کاهش‌یافته در سه دمای مختلف تهیه شد که با توجه به نتایج به‌دست آمده، نمونه کاهش‌یافته در دمای $400\,^{\circ}C$ با توجه به مقدار گاف نواری انرژی پایین‌تر، بهتر کاهش یافته است. با توجه به اهمیت اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش‌یافته به‌عنوان تقویت‌کننده بی‌مانند و فریت بیسموت به‌عنوان یک‌پایه با ویژگی‌های نادر، از این دو ماده ارزشمند در ساخت نانوکامپوزیت‌های مورد استفاده در تخریب ترکیب رنگی متیل اورانژ استفاده‌شده است. این کار می‌تواند بینش بهتری در زمینه طراحی فتوکاتالیزور پیشرفته برای تصفیه فاضلاب و حفاظت از محیط زیست ارائه دهد. با وجود چند پژوهش انجام شده پیرامون فعالیت فتوکاتالیزوری کامپوزیت BFO / RGO، اما این کار دارای نوآوری‌های است؛ کامپوزیت‌های BFO / RGO در برخی مقالات به صورت تک-مرحله‌ای و به‌طور همزمان با ترکیب همه پیش‌ماده‌های مربوط به BFO و GO در فرایند ساخت تهیه شده اند و سرانجام با گرمادهی و خشک کردن به کامپوزیت BFO / RGO تبدیل شده‌اند. در برخی گزارش‌ها، نخست فرایند گرمادهی GO به RGO با گاف نواری کوچکتر $1/7\ eV$ انجام شده و سرانجام تک نمونه کامپوزیت BFO / RGO طی فرایند دومرحله‌ای تهیه شده است. اما در این پژوهش، نمونه‌های RGO با گاف‌های نواری و رسانندگی متفاوت طی فرایند گرمادهی تهیه شده و در ادامه طی یک فرایند دومرحله‌ای چندین نمونه کامپوزیت BFO / RGO تهیه شدند. اثر گاف‌های نواری و رسانندگی‌های متفاوت نمونه‌های RGO بر فعالیت فوتوکاتالیزوری کامپوزیت BFO / RGO در تخریب مواد رنگی بررسی شد.

روش پژوهش

تهیه نانوپودر فریت بیسموت

در این پژوهش، نخست محلولی از نیترات‌های مواد اولیه با نسبت مول نیترات به اسیدسیتریک ۱:۱ آماده شد. نانوذرات BFO با استفاده از ۰/۶۴۵گرم نیترات بیسموت (III) پنج‌آبه $Bi(NO_3)_3 . 5H_2O$، ۰/۷۷۵ گرم نیترات آهن(III) نه‌آبه $Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$، اسیدسیتریک و اسید نیتریک به روش سیترات نیترات تهیه شدند [۱، ۱۲-۱۴]. برای این کار، نخست نیترات بیسموت با ۵ سی‌سی اسید نیتریک غلیظ به مدت ۱ ساعت با همزن مغناطیسی هم زده شد تا محلول کاملاً شفاف شود. به‌طور جداگانه، نیترات آهن و اسیدسیتریک با آب یون‌زدایی حل‌شد. سپس محلول نیترات بیسموت و نیترات آهن به‌آرامی به اسیدسیتریک اضافه‌شده و به مدت ۲۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار داده‌شد تا محلول کاملاً شفافی به دست آید. در ادامه، این محلول به مدت ۱۸ ساعت درون گرمکن در دمای $80\,^{\circ}C$ خشک شد. پس‌ازآن، فراورده برای کلسینه شدن در کوره $120\,^{\circ}C$ برای ۲ گرمادهی شد و برای پخت نهایی به‌مدت ۳ ساعت در کوره در دمای $650\,^{\circ}C$ قرارداده شد.

تهیه صفحات اکسید گرافن

نانوصفحات اکسید گرافن، GO، به‌روش بهبودیافته سنتز شدند [۳، ۱۰]. به این منظور، ۳ گرم از پودر گرافیت با ۱۸ گرم پودر پرمنگنات پتاسیم (۶:۱) به مخلوط غلیظی از ۳۶۰ میلی‌لیتر H_2SO_4 و ۴۰ میلی‌لیتر H_3PO_4 با نسبت مولی ۱:۹ اضافه شد. هم‌زمان با اضافه کردن گرافیت و پرمنگنات پتاسیم، دمای اسید تا $60\,^{\circ}C$ افزایش یافت. سپس، محلول به مدت ۱۲ ساعت

توسط همزن مغناطیسی هم زده‌شده و دمای آن در $۵۰^\circ C$ ثابت نگه‌داشته شد. سپس محلول به دست آمده تا دمای اتاق سرد شده و ۴۰۰ میلی‌لیتر یخ (تهیه‌شده با آب یون‌زدایی شده) و ۳ میلی‌لیتر آب‌اکسیژنه به آن اضافه و به مدت نیم ساعت توسط همزن مغناطیسی مخلوط شد. محلول به‌دست‌آمده طی چند مرحله پی‌درپی توسط ۲۰۰ میلی‌لیتر آب و اسید هیدروکلردریک و اتانول شست‌وشو داده شد و سپس برای ۱۰ دقیقه با آهنگ ۴۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد. ژل به‌دست‌آمده با ۲۰۰ میلی‌لیتر دی متیل اتر لخته شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق زیر خلأ خشک شد.

تهیه اکسید گرافن کاهش‌یافته

اکسید گرافن به‌منظور کاهش گاف نواری، برای ۴ ساعت در دماهای مختلف ۱۵۰، ۲۰۰ و $۴۰۰^\circ C$ در معرض شارش گاز *CO* قرار داده شد [۹].

تهیه نانوکامپوزیت‌های*BFO-GO9 /RGO9*

به‌منظور تولید نانوکامپوزیت‌های *BFO-GO /RGO*، مقادیر *BFO* و ۹ درصد وزنی از *GO*، *RGO*(۱۵۰)، *RGO*(۲۰۰) و *RGO*(۴۰۰) در ۵ میلی‌لیتر اتانول بر همزن مغناطیسی به‌طور جداگانه حل‌شده و سپس برای مدت ۲۰دقیقه، در معرض امواج فراصوتی قرار داده‌شدند. پس از مخلوط کردن محلول‌های *BFO* و محلول‌های *RGO/GO*، مخلوط‌های به دست آمده برای ۳۰ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار داده‌شده و در پایان به مدت ۳ ساعت در گرمکن در دمای $۹۰^\circ C$ خشک شدند.

مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت‌هایBFO-GO9 /RGO9

الگوی پراش پرتو *X* (*XRD*) نانوکامپوزیت‌های پودری با استفاده از طیف‌سنج پرتوایکس مدل *Advanced-D۸* شرکت *Bruker* موجود در آزمایشگاه تحقیقاتی حالت‌جامد دانشگاه دامغان، با تابش *Cu-Kα* با طول‌موج ۱٫۵۴۰۴ Å در گستره زاویه‌ای 2θ = ۸۰°-۵ با اندازه گام ۰٫۰۴ ° و زمان روبش گام ۱*s* در دمای اتاق ثبت شدند. برای بررسی فاز مواد سنتز شده، الگوهای پراشی نمونه‌ها با استفاده از نرم‌افزار *X-pert* تفسیر شدند. اندازه متوسط بلورک‌ها (*D*) و میکرو کرنش (ε) بر اساس پهنای قله‌های *XRD* در نیم ارتفاع بیشینه، β_{hkl}، با استفاده از روش هالدر- واگنر (*H-W*) محاسبه شد. این روش تقریب زیر را ارائه می‌دهد [۱۵، ۱۶]:

$$\beta_{hkl}^2 = \beta_L \beta_{hkl} + \beta_G^2 \qquad (۱)$$

که در آن β_L و β_G و به ترتیب پهن‌شدگی وابسته به توزیع‌های لورنتسی و گاوسی هستند. درروش هالدر - واگنر، اندازه بلورک و میکرو کرنش شبکه از رابطه زیر به دست می‌آید [۱۵]:

$$\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d^*}\right)^۲ = \left(\frac{۱}{D}\right)\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d^{*۲}}\right) + \left(\frac{\varepsilon}{۲}\right)^۲ \qquad (۲)$$

که در آن، $\beta_{hkl}^* = \beta_{hkl}\cos\theta/\lambda$ و $d^* = \sin\theta/\lambda$ هستند. در این روش، نمودار $\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d^*}\right)^۲$ (محور*y*) برحسب $\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d^{*۲}}\right)$ (محور *x*) برای شدیدترین قله‌های صفحات *hkl* رسم می‌شود. اندازه متوسط بلورک‌ها از وارون شیب برازش خطی و میکروکرنش از ریشه عرض از مبدأ به‌دست می‌آیند [۱۵].

طیف فروسرخ نمونه‌ها با دستگاه *FT-IR* پرکین- المر مدل *RXI*، در گستره عدد موجی cm^{-1} ۱۰۰۰ - ۴۰۰ از قرص های تهیه شده از افزودن مقدار کافی از نمونه به *KBr* و اعمال فشار ۱۰ تن توسط دستگاه پرس ثبت شد.

برای بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها، از طیف جذبی این نانو ذرات ثبت شده به‌وسیله‌ی طیف‌سنج *UV-Vis* مدل *4802 UNICO* در ناحیه فرابنفش استفاده شد. برای محاسبه انرژی گاف نمونه‌ها که از نوع مستقیم است، از برون‌یابی قسمت خطی نمودار $(ahv)^۲$ برحسب *hv* استفاده می‌شود که *hv* - انرژی فوتون برحسب الکترون‌ولت و α ضریب جذب است [۱۷].

برای انجام آزمون فتوکاتالیزوری با توجه به طیف جذبی نانوکامپوزیت‌ها، تخریب (*D*) و درصد تخریب (*PD*) متیل‌اورانژ به‌وسیله‌ی کاتالیزور موردنظر با روابط زیر به دست آمد [۲،۱]:

$$D = \left(A_o / A_t\right) \qquad (۳)$$

$$PD = \left(\frac{A_o - A_t}{A_t}\right) \times ۱۰۰ \qquad (۴)$$

که A_0 مقدار جذب اولیه‌ی محلول متیل اورانژ و A_t جذب پس از اضافه شدن کاتالیزور در زمان‌های مختلف است.

بحث و بررسی

نتایج ساختاری روی نمونه‌های *GO/RGO*

در الگوهای *XRD* نمونه‌های *GO* و *RGO* (شکل ۱)، یک قله پراشی پهن شدید (۰۰۲) و یک قله پهن ضعیف (۱۰۰) دیده می‌شود که پیشتر نیز گزارش شده‌اند [۹]. در اینجا برای نمونه *GO* قله (۰۰۲) در $2\theta = ۹٫۴۰^\circ$ و قله (۱۰۰) در زاویه

$2\theta = ۴۲/۴۲^\circ$ آشکار شده است. به دلیل کاهش ورقه‌های *GO*، مکان قله‌های پراشی (۰۰۲) و (۱۰۰) در نمونه‌های *RGO* به سمت زوایای بزرگتر جابه‌جا شده‌اند، به‌طوری‌که قله-ها برای نانوکامپوزیت *RGO*(۴۰۰) به ترتیب در $2\theta = ۲۵/۵۸^\circ$ و $2\theta = ۴۳/۹۷^\circ$ دیده می‌شوند. کاهش فاصله *d*، ناشی از حذف گروه‌های فعال اکسیژنی مولکول‌های آب چون اپوکسی، هیدروکسیل، کربونیل و کربوکسیل بین لایه‌های کربن اکسید گرافن (*GO*) و در نتیجه کمترشدن تعداد لایه-های اکسید گرافن است. جابه‌جایی قله‌ها با کاهش حجم یاخته یکه ساختار شش‌گوشی همراه است. افزون بر تغییر مکان قله ها با افزایش دمای گرمادهی، قله‌ها پهن‌تر نیز می‌شوند. به‌طورکلی، رابطه فاصله بین‌صفحه‌ای با شاخص‌های میلر (*hkl*) برای ساختار شش‌گوشی و شرایط براگ به صورت زیر است.

$$\frac{4Sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\frac{h^2+hk+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (۵)$$

بر این اساس برای همه نمونه‌ها، پارامتر شبکه *a* از مکان زاویه-ای (θ) قله پراشی (۱۰۰) و پارامتر شبکه *c* از مکان زاویه‌ای قله (۰۰۲) به‌صورت زیر محاسبه شد:

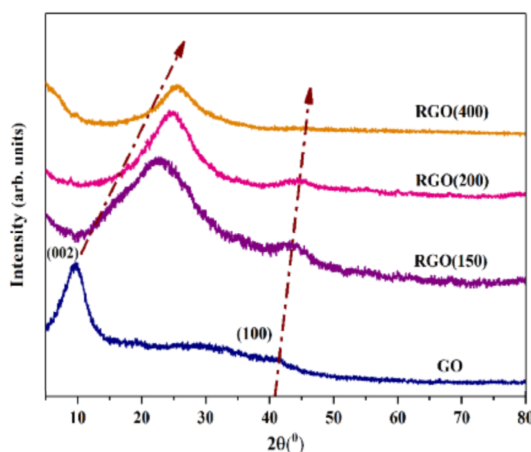
$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}Sin\theta} \quad (۶)$$

$$c = \frac{\lambda}{Sin\theta} \quad (۷)$$

که λ طول‌موج تابش *Cu-Kα* دستگاه پراش پرتوی *X* و برابر با ۱/۵۴۰۴Å است. مقادیر به‌دست‌آمده برای پارامترهای یاخته یکه، *a* و *c*، در جدول ۱ آورده شده است. دیده می‌شود که *a* و*c* به‌تدریج با افزایش دمای گرمادهی، کاهش می‌یابند. این رفتار می‌تواند به دلیل حذف مولکول‌های آب و گروه‌های دربردارنده اکسیژن مانند اپوکسی، هیدروکسیل، کربونیل و کربوکسیلیک بین لایه‌های کربن *GO* باشد [۱۸-۲۰].

نتایج نوری صفحات GO/RGO

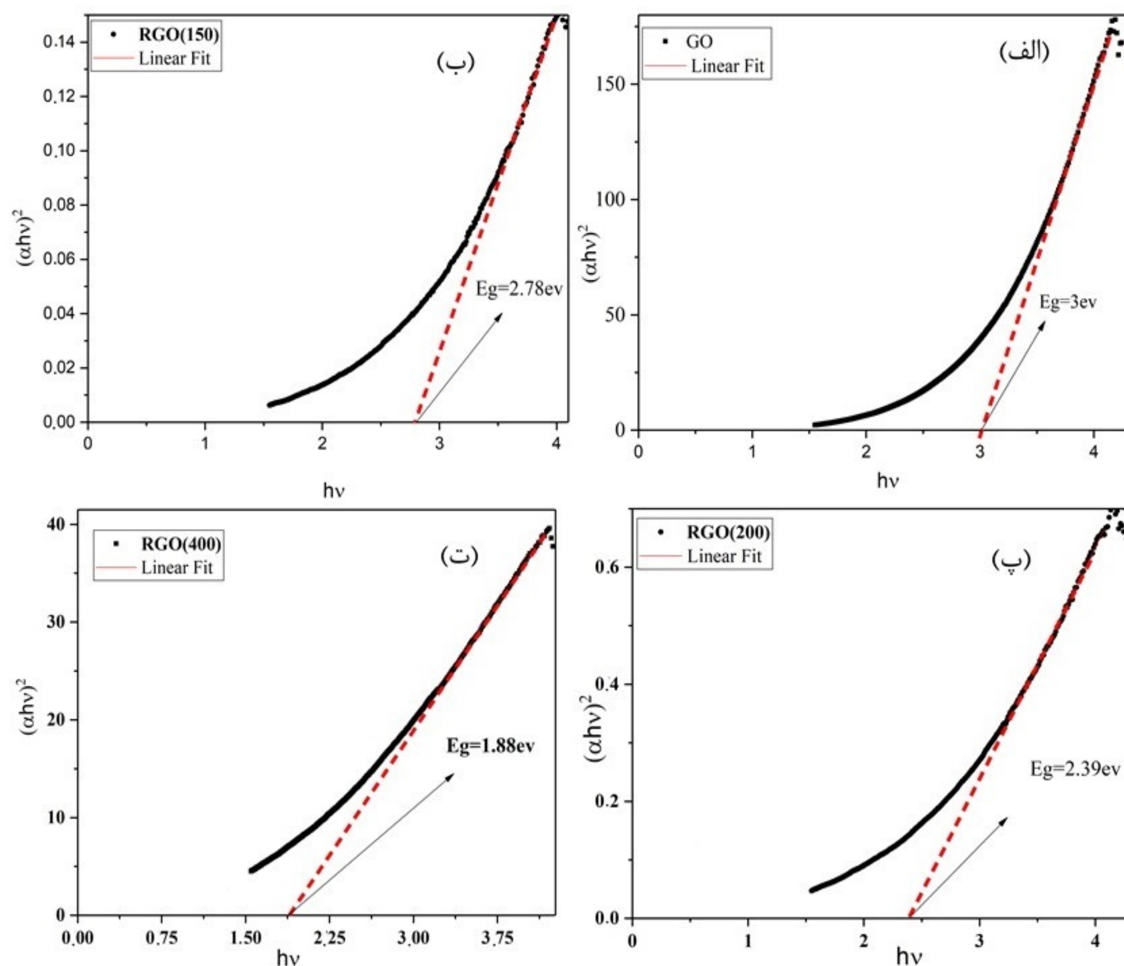
شکل ۲ نمودار مربوط به محاسبه‌ی گاف انرژی (*Eg*) نمونه‌های *GO/RGO* با استفاده از قانون تاک را نشان می‌دهد. چنان که در شکل ۲ و جدول ۱ دیده می‌شود، اکسید گرافن دارای گاف انرژی با پهنای ۳/۰*eV* است. برای کنترل انرژی گاف نواری در اکسید گرافن، عملیات کاهش اکسید گرافن با گاز مونواکسیدکربن و در شرایط مختلف مورد آزمون قرار گرفت. چنان که در شکل ۲ و جدول ۱ دیده می‌شود، مقادیر گاف انرژی نمونه‌ها با افزایش دمای کاهش *GO* کاهش یافته است. کاهش گاف نوار انرژی نشان‌دهنده ازبین رفتن گروه‌های عاملی اکسیژن برای تشکیل ساختار گرافن است [۹].



شکل ۱ الگوهای *XRD* مربوط به *GO* و *GO* کاهش‌یافته در دماهای ۱۵۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ °C.

جدول ۱ مقادیر پارامترهای شبکه شش‌گوشی (*a* و *c*) و انرژی گاف نواری (E_g) مربوط به *GO*، و *GO* کاهش‌یافته.

نمونه	پارامتر شبکه (آنگستروم)		انرژی گاف (الکترون ولت)
	c	*a*	
GO	۱۸/۸۰۵	۲/۴۷۳	۳/۰
RGO(150)CO	۷/۹۱۰	۲/۴۴۳	۲/۷۸
RGO(200)CO	۷/۲۴۲	۲/۳۷۱	۲/۳۸
RGO(400)CO	۶/۹۶۱	۲/۳۷۷	۱/۸۸



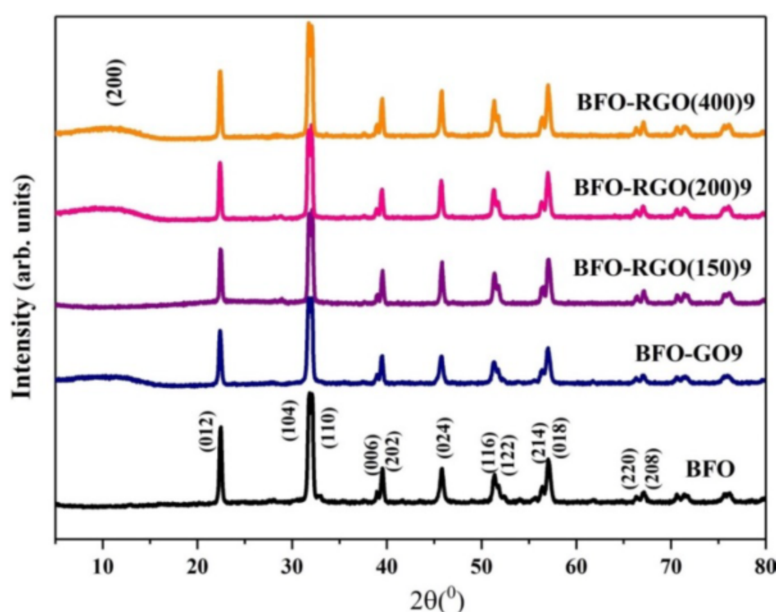
شکل ۲ منحنی $(ahv)^۲$ برحسب hv برای نمونه‌های (الف) *GO* و *GO* کاهش‌یافته در دماهای (ب) ۱۵۰، (پ) ۲۰۰ و (ت) $۴۰۰\,^oC$.

مشخصه‌یابی ساختاری نانوکامپوزیت‌های *BFO-GO9 /RGO9*

الگوی *XRD* نمونه‌های *BFO* و نانوکامپوزیت‌های */RGO9 BFO-GO9* در شکل ۳ نشان داده‌شده است. الگوی *XRD* نانو کامپوزیت‌های *BFO-GO9 /RGO9* با قله‌های پراشی (۰۱۲)، (۱۰۴)/(۱۱۰)، (۲۰۲)، (۰۲۴)، (۱۲۲) و (۰۱۸)/ (۲۱۴)، بسیار شبیه نانوذرات $BiFeO_۳$ است [۱، ۷]. بررسی‌های ساختاری نمونه‌ها با استفاده از نرم‌افزار *X-pert* بیانگر تشکیل ساختار پروسکایت لوزی‌رخ با گروه فضایی *R۳c* است که با مقادیر ثبت‌شده در کارت استاندارد *JCPDS* با شماره ۲۰۱۶-۰۷۴-۰۱ همخوانی دارند. قله پراش *GO* در *BFO-GO9* در حدود $۲\theta=۱۰/۱^\circ$ با داده‌های مربوط به اکسید گرافن همخوانی دارد [۲۱]. با توجه به الگوهای *XRD* شکل ۳، قله‌ی پهن (۰۰۲) در $۲\theta=۱۰/۱^\circ$ در *GO* در الگوهای *XRD* نانوکامپوزیت‌های *BFO-RGO(200,400)9* باز ظاهرشده است. این موضوع نشان می‌دهد که بخشی از *RGO* موجود در نانوکامپوزیت دوباره با جذب اکسیژن از پروسکایت $BiFeO_3$ و آب موجود در اتانول طی سنتز (به دلیل عدم خلوص کافی اتانول) به فاز *GO* بازگشته است. به‌هرحال در شکل ۳، قله پهن (۰۰۲) پیرامون ۲۲° در الگوهای *XRD* نمونه‌های *BFO-RGO(200,400)9* به دلیل شدت بیشتر قله‌های *BFO* دیده نمی‌شود. همچنین، نبود قله‌ی پهن (۰۰۲) پیرامون ۲۲° یا $۲\theta=۱۰/۱^\circ$ در الگوی *XRD* نمونه *BFO-RGO(150)* می‌تواند به دلیل همگنی خوب این نمونه یا شدت بیشتر قله‌های *BFO* نسبت به *RGO(150)* باشد. اندازه متوسط بلورک‌ها در همه نمونه‌ها که به‌روش هالدر–واگنر به‌دست‌آمد (شکل ۴) در

جدول ۲ آورده شده است. افزایش کمی در اندازه بلورک‌ها با دمای گرمادهی *GO* دیده می‌شود. به هر حال، گروه‌های عاملی اسیدی ویژگی قلیایی مخلوط را در فرایند فراصوتی کاهش می‌دهد که به جداسازی نانوذرات *BFO* از لایه‌های*GO* منجر می‌شود. بنابراین، نانوبلورک‌های *BFO* کوچکتر برای رشد سریع بسبلور با انباشت کنار هم تبدیل به هسته‌های بزرگتر می‌شوند [۲۳،۲۲]. این ممکن است دلیل افزایش اندازه بلورک‌ها در نانوکامپوزیت‌های *BFO-GO9*، *BFO-RGO(200)9* و *BFO-RGO(400)9* نسبت به *BFO* باشد. به‌هرحال، اندازه بلورک‌ها در نمونه *BFO-RGO(150)9* نسبت به *BFO* تغییری نکرده است که می‌تواند ناشی از تشکیل نشدن عامل‌های اسیدی در این کامپوزیت باشد. این تفاوت را همچنین می‌توان در نبود قله‌ی پهن (۰۰۲) پیرامون $2\theta = ۱۰/۹^\circ$ در الگوی *XRD* نمونه *BFO-RGO(150)* برخلاف نانوکامپوزیت‌های *BFO-GO9*، *BFO-RGO(200)9* و *BFO-RGO(400)9* دید.

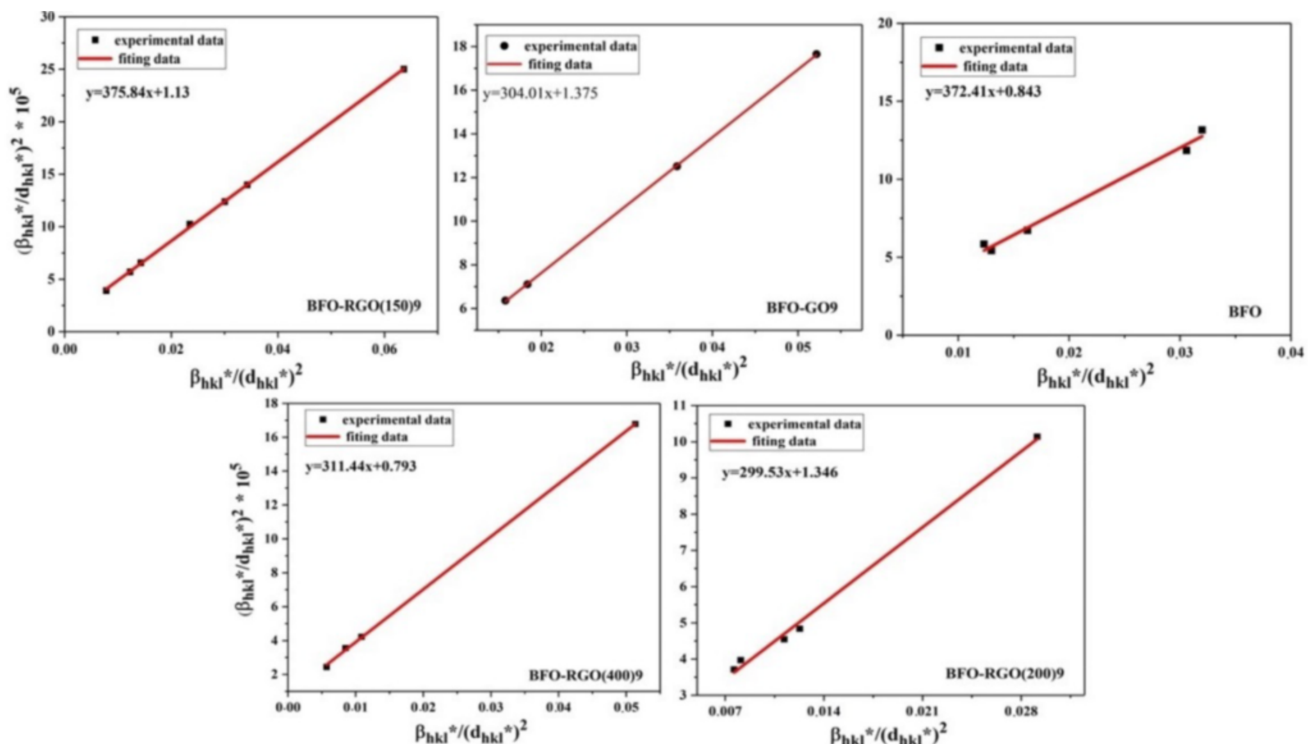
شکل ۵ طیف فروسرخ نمونه‌های *BFO* و نانوکامپوزیت‌های *BFO-GO9 /RGO9* را در گستره‌ی ۴۰۰ تا ۱۰۰۰ cm^{-1} نشان می‌دهد. بسامدهای ارتعاشی نوارهای جذبی در گستره‌ی ۴۰۰ تا ۸۰۰ cm^{-1} مربوط به اکسیدهای پایدار است. قله جذب شدید پیرامون ۵۴۱ cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی ذاتی اکسیژن - فلز در جایگاه هشتوجهی است و قله جذبی ضعیف در عدد موج ۴۴۶ cm^{-1} متناظر با ساختار لوزی رخ با تقارن پایین‌تر است که به ارتعاش‌های خمشی نامتقارن آهن-اکسیژن از ویژگی‌های هشتوجهی گروه FeO_6 در ساختار پروسکایت مربوط است [۲۴،۲۵]. بنابراین، تشکیل پیوندهای فلز-آهن ساختار پروسکایت از طیف‌سنجی *FT-IR* با نتایج به‌دست‌آمده از بررسی‌های ساختاری الگوهای *XRD* همخوانی دارد. در فرایند قرص‌سازی برای اندازه‌گیری طیف فروسرخ نمونه‌ها به دلیل تاخیر در نتیجه این قله است. همچنین قله پیرامون ۹۲۱ cm^{-1} می‌تواند مربوط به دی‌اکسیدکربن باشد [۲۶] که در فرایند قرص‌سازی با *KBr* واکنش داده و در طیف فروسرخ نمونه‌ها به این‌صورت ظاهر می‌شود.



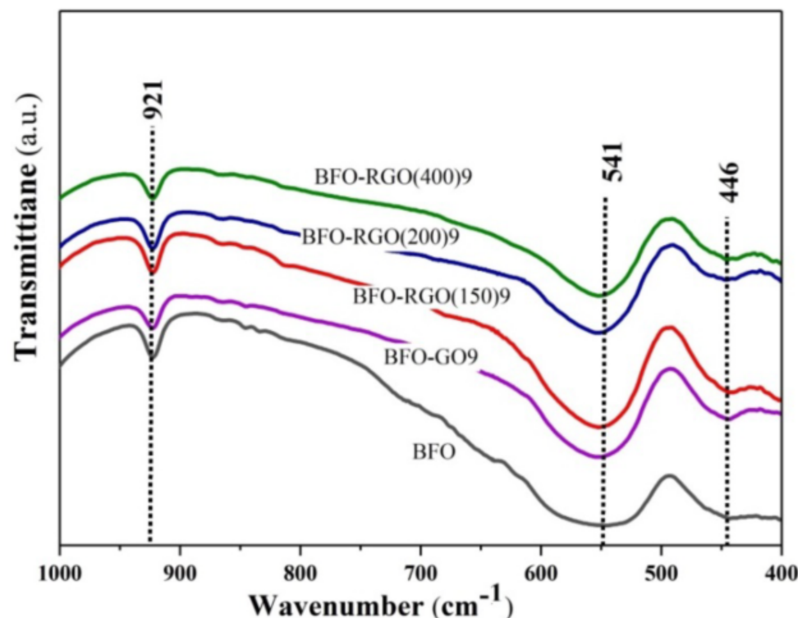
شکل ۳ الگوهای *XRD* نمونه‌های *BFO* و نانو کامپوزیت‌های BFO-GO9 /RGO9

جدول ۲ اندازه متوسط بلورک‌ها و مقدار میکروکرنش در نانوکامپوزیت‌های *BFO-RGO9* و *BFO* به‌دست‌آمده به‌روش هالدر- واگنر

نمونه	D_{H-W}	ε
BFO	۲۶/۸۵	۱/۸۳
BFO-GO9	۳۲/۸۹	۲/۳۴
BFO-RGO(150)9	۲۶/۶۰	۲/۱۲
BFO-RGO(200)9	۳۳/۳۸	۲/۳۲
BFO-RGO(400)9	۳۲/۱۰	۱/۷۸



شکل ۴ نمودارهای هالدر- واگنر برای محاسبه اندازه بلورک و میکروکرنش در نانوکامپوزیت‌ها.



شکل ۵ طیف *FT-IR* نانوکامپوزیت‌ها

ویژگی‌های نوری نانوکامپوزیت‌های *BFO* و *BFO-GO9 /RGO9*

ویژگی‌های نوری نانوکامپوزیت‌ها بر پایه طیف جذبی آنها در ناحیه مرئی-فرابنفش استفاده بررسی شد. گاف انرژی نمونه‌های- *BFO*، *BFO-GO9*، *BFO-RGO(150)9*، *BFO-RGO-(200)9*، *BFO-RGO(400)9* که از نوع مستقیم هستند از برون‌یابی قسمت خطی نمودار $(ah\nu)^2$ برحسب $h\nu$ به‌دست‌آمدند (شکل ۶). چنان که دیده می‌شود، گاف انرژی

نمونه *BFO* برابر با $۱٫۹۴eV$ است که با تقویت‌کننده *GO* افزایش‌یافته و به $۲٫۰۴\ eV$ رسیده است. افزایش گاف نواری نانوکامپوزیت *BFO-GO9* را می‌توان به تغییر در ساختار الکترونی اولیه *BFO* ناشی از تقویت‌کننده *GO* نسبت داد. در ادامه، گاف نواری فریت بیسموت با تقویت‌کننده *RGO* کاهش‌یافته است که نمی‌تواند به علت کاهش ورقه‌های اکسید گرافن باشد، بلکه به احتمال بسیار ناشی از اکسایش *RGO* و پوشیده شدن سطح فریت بیسموت با صفحات اکسید گرافن است [۲۷-۲۹]؛ *RGO*(۴۰۰) سطح *BFO* را به‌طور کامل پوشانده و به احتمال بسیار به همین دلیل گاف انرژی *BFO-RGO(400)9* ازدست‌رفته است و تنها گاف کوچکی را به اندازه $۰٫۳۹\ eV$ نشان می‌دهد.

بررسی ویژگی‌های فتوکاتالیزوری BFO و BFO-GO9/RGO9

همه آزمون‌های فتوکاتالیزوری مربوط به متیل اورانژ برای ۸۰ دقیقه در $pH=۲$ بهینه در حضور نور خورشید و مقدار ۰٫۱ گرم نانوکاتالیزور در دمای اتاق انجام‌شد [۱]. برای همه این آزمایش‌ها، رنگ متیل اورانژ با غلظت ثابت $۱۰\ ppm$ به عنوان محلول مادر به کار رفت که در هر آزمایش، مقدار ۶۰ میلی‌لیتر از آن استفاده شد. به این محلول، ۰٫۱ گرم کاتالیزور اضافه شد و محلول در معرض نور خورشید قرار گرفت. کارایی تخریب فتوکاتالیزوری نمونه‌ها با استفاده از رابطه (۳) محاسبه شد. غلظت متیل اورانژ در بیشترین طول‌موج ۵۰۴ نانومتر مربوط به بیشینه جذب مشخصه برای متیل اورانژ در هر ده دقیقه با طیف سنج *UV-Vis* اندازه‌گیری شد.

منحنی‌های تخریب فتوکاتالیزوری متیل اورانژ در شکل ۷ نشان می‌دهند که ترتیب فعالیت فتوکاتالیزوری به‌صورت *BFO-RGO(150)9* < *BFO-GO9* < *BFO-RGO(400)9* < *BFO* < *BFO-RGO(200)9* است. به‌هرحال، هدف از استفاده از اکسید گرافن کاهش‌یافته در این جا، افزایش سرعت ترابری الکترون پس از تولید الکترون- حفره و افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری بوده است. با توجه به نتایج گاف انرژی نمونه‌های *BFO*، *GO* و *RGO*، دیده می‌شود که هرچه اختلاف بین گاف‌های نواری *GO* و*RGO*ها با نانوذرات *BFO* کاهش یافته جذب نور در گستره مرئی و فرابنفش توسط آن‌ها کمتر شده است. این ویژگی به کاهش جذب نور توسط نانوذرات *BFO* برمی‌گردد که در نتیجه، زوج‌های الکترون-حفره کمتری نیز طی فرآیند نوردهی تولید شده [۳۰، ۳۱] و بنابراین فعالیت فتوکاتالیزوری کاهش می‌یابد. به‌هرحال، اکسایش *RGO(400)* پس از سنتز نمونه‌های نانوکامپوزیت *BFO-RGO(400)9* منجر به پوشیده شدن سطح کاتالیزور با صفحات *RGO* شده است (اندازه بلورک‌ها در جدول ۲ را ببینید). در اینجا، *RGO(400)9* با گاف نواری $۱٫۸۸eV$ روی *BFO* با گاف $۱٫۹۷eV$ قرارگرفته و مانع از عبور نور و رسیدن آن به فتوکاتالیزور شده است که از این رو، عملکرد فتوکالیزوری *BFO-RGO(400)9* بسیار کاهش‌یافته است. به‌هرحال، اتصال بین *BFO* و *GO9/RGO9* یک ساختار نیمرسانای موضعی را با رسانندگی الکتریکی برجسته ایجاد می‌کند (شکل ۸). به‌سبب رسانندگی الکتریکی خوب *GO9* در مقایسه با نمونه‌های *RGO9*، الکترون‌های نوار رسانش *BFO* که از تابش فوتون تولید شده‌اند آسان‌تر به *GO9* منتقل می‌شوند. این امر منجر به کاهش فرآیند بازترکیب الکترون و حفره تولیدشده در نانوکامپوزیت‌های *BFO-GO9* در مقایسه با نمونه‌های *BFO-RGO9* شده و سرانجام فعالیت فتوکاتالیزوری را افزایش می‌دهد.

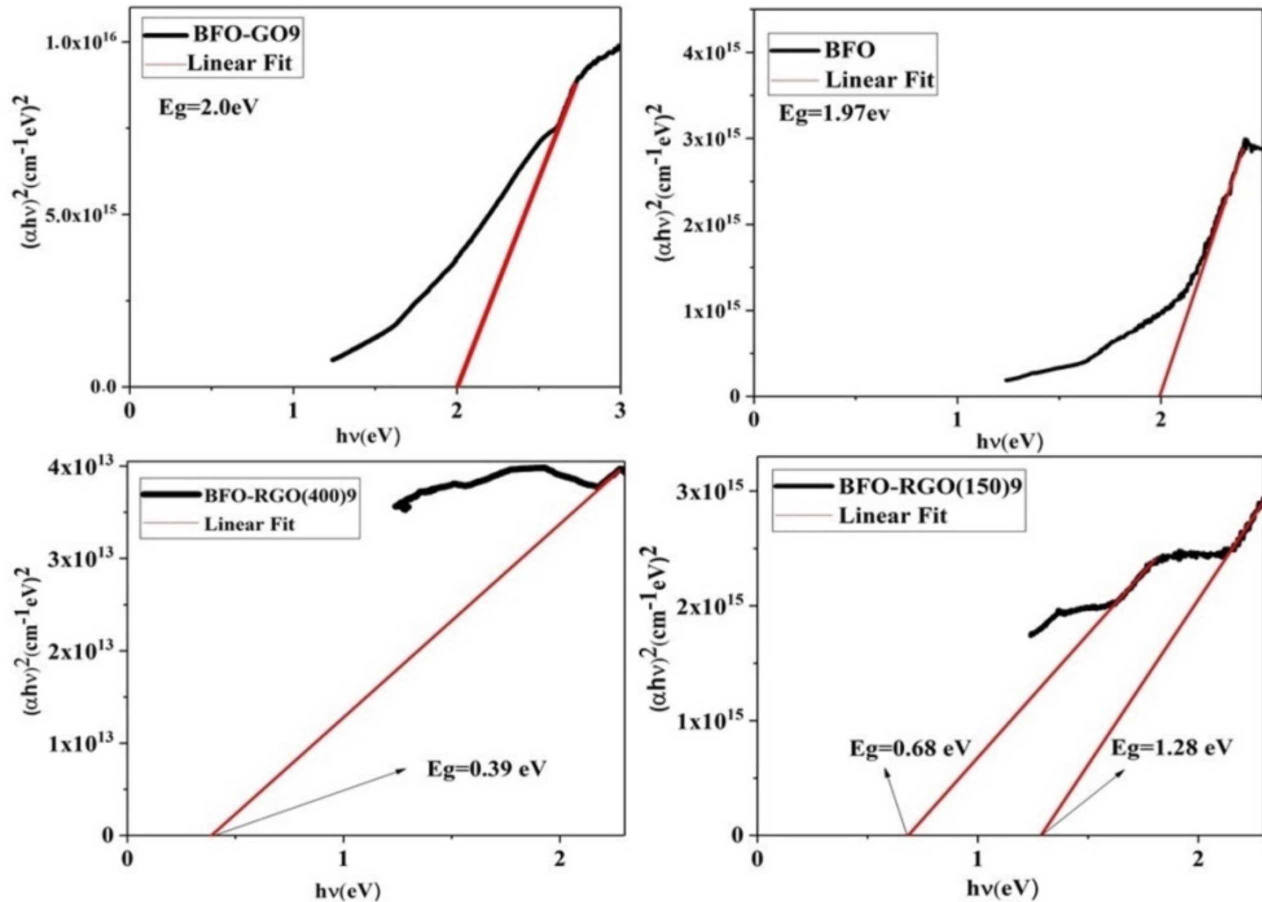
عملکرد و پایداری فوتوکاتالیزور *BFO/GO9* طی دو چرخه نیز بررسی گردید و دیده شد که بازده تخریب پس از دو چرخه استفاده فقط به اندازه دو درصد کاهش یافته است.

برداشت

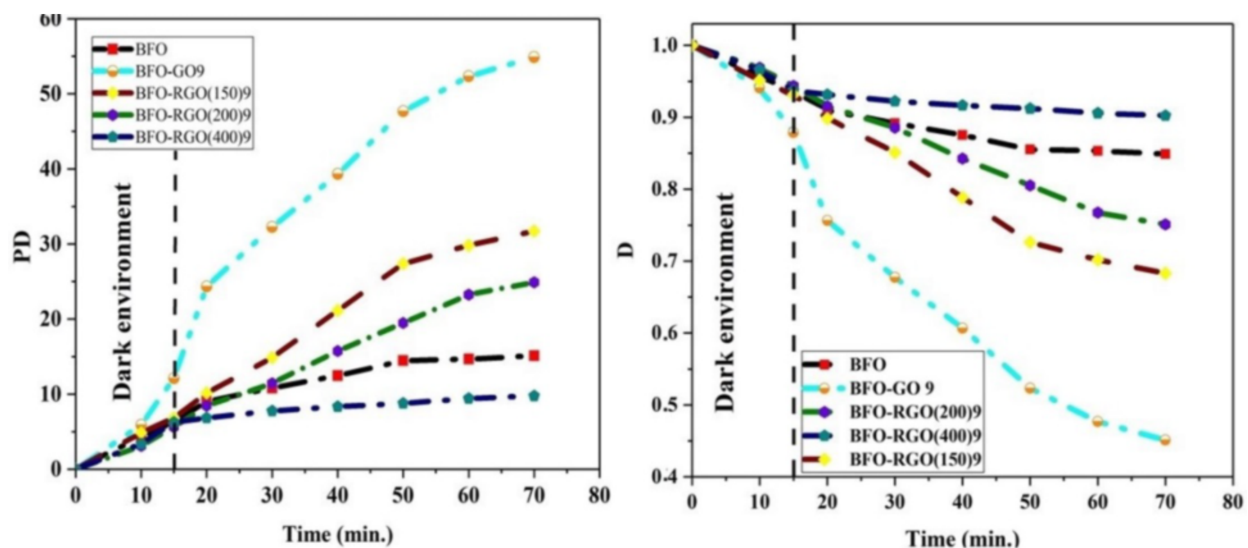
در این پژوهش، مقایسه جامعی بین $BiFeO_3$ و نانوکامپوزیت‌های $BiFeO_3/RGO$ از نظر توانایی فوتوکاتالیزوری آن‌ها در تخریب محلول آبی متیل اورانژ زیر تابش نور مرئی انجام شد. عملکرد فتوکاتالیزوری بسیار خوب نانوکامپوزیت‌های *RGO/BFO* تهیه شده به طور عمده به بهبود جذب نور و افزایش جایگاه‌های فعال کاتالیزوری نسبت داده می‌شود. این به‌نوبه‌ی خود بر اساس اتصال شیمیایی *BFO* و *RGO* که منجر به انتقال سریع بار از طریق لایه‌های سطحی، ممانعت از بازترکیب جفت الکترون-حفره تولید شده و اطمینان از در دسترس بودن حامل های بار برای کمک به فعالیت کاتالیزوری می‌شوند

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.2.18.0]
[DOI: 10.29252/ijcm.28.2.527]

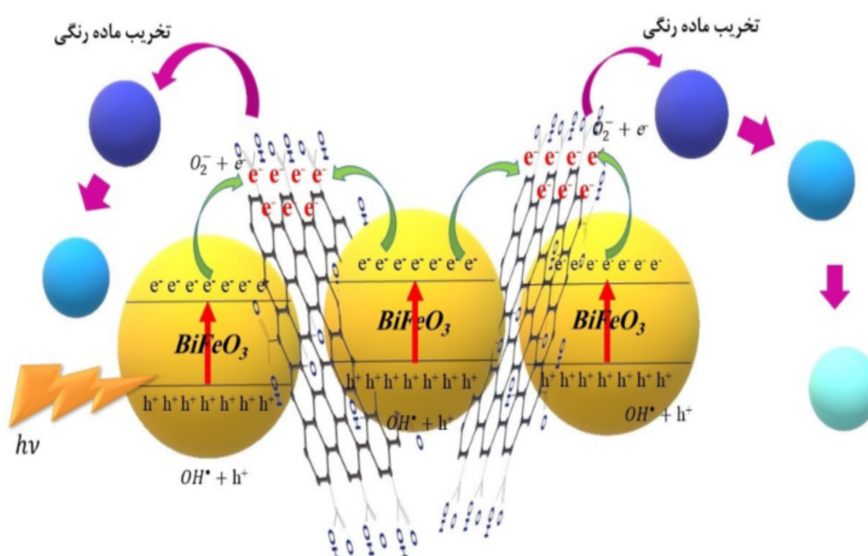
توضیح داده شد. نتایج این پژوهش می‌تواند بینش بهتری در زمینه طراحی فتوکاتالیزورهای پیشرفته برای تصفیه فاضلاب و حفاظت از محیط زیست فراهم آورد.



شکل ۶ منحنی‌های تاوک برای محاسبه گاف انرژی نانوکامپوزیت‌ها.



شکل ۷ منحنی تخریب و درصد تخریب MO توسط نانوکامپوزیت‌ها.



شکل ۸ طرح‌واره‌ای از اتصال بین *BFO* و *GO* و تشکیل یک ساختار نیمرسانای موضعی.

مراجع

[1] Esmaeili L., Gholizadeh A., *"The effect of temperature and amount of Bismuth (III) nitrate on structural, magnetic and photocatalytic properties of bismuth ferrite",* Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 26 (2019) 1013-1026.

[2] Soleimani F., Salehi M., Gholizadeh A., "*Comparison of visible light photocatalytic degradation of different pollutants by (Zn, Mg)$_x$Cu$_{1-x}$Bi$_2$O$_4$ nanoparticles*", Ceramics International 45 (2019) 8926–8939.

[3] Gholizadeh A., Abharya A., "*Structural, optical and magnetic feature of core-shell nanostructured Fe_3O_4@GO in photocatalytic activity*'', Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, Articles in Press, Accepted Manuscript Available Online from 12 February 2019.

[4] Li Y., Zhao J., Zhang G., Zhang L., Ding S., Shang E., Xia X., "*Visible-light-driven photocatalytic disinfection mechanism of Pb-$BiFeO_3$/rGO photocatalyst*", Water Research 161 (2019) 251-261.

[5] Vopson M.M., "*Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications*", Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 40 (2015) 223-250.

[6] Cheong S.W., Mostovoy M., "*Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity*", Nature materials 6 (2007) 13.

[7] Naeimi A.S., Dehghan E., Sanavi Khoshnoud D., Gholizadeh A., "*Enhancment of ferromagnetism in Ba and Er co-doped $BiFeO_3$ nanoparticles*", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 393 (2015) 502–507.

[8] Rezayi M., Sanavi Khoshnoud D., Dehghan E., "*Study of structural and magnetic properties Bismuth ferrite nano particles with dual substitution of La and Ba*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 24 (2019) 563-572.

[9] Gholizadeh A., Malekzadeh A., Pourarian F., "*Rapid and efficient synthesis of reduced graphene oxide nano-sheets using CO ambient atmosphere as a reducing agent*", Journal of Materials Science: Materials in Electronics 29 (2018) 19402-19412.

[10] Marcano D. C., Kosynkin D. V., Berlin J. M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J. M., "*Improved synthesis of graphene oxide*", ACS nano 4 (2010) 4806-4814.

[11] Motevalizade L., Sepahvand F., "*Study effect of annealing temperature on microstrains of tin oxide nano particles prepared by sol-gel method*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 24 (2019) 493-502.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.2.18.0]

[DOI: 10.29252/ijcm.28.2.527]

oxide/metal nanocomposites", Journal of Applied Physics 113 (2013) 17B525.

[21] Dai J. F., Xian T., Di L.J., Yang H., "*Preparation of $BiFeO_3$-graphene nanocomposites and their enhanced photocatalytic activities*", Journal of Nanomaterials 6 (2013) 1-5.

[22] Si Y., Xia Y., Shang S., Xiong X., Zeng X., Zhou J., Li Y., "*Enhanced visible light driven photocatalytic behavior of BiFeO3/reduced graphene oxide composites*", Nanomaterials 8 (2018) 526-542.

[23] Li P., Chen Q., Lin Y.Y., Chang G., He Y.B., "*Effects of crystallite structure and interface band alignment on the photocatalytic property of bismuth ferrite/(N-doped) graphene composites*", Journal of Alloys and Compounds 672 (2016) 497–504.

[24] Gholizadeh A., "*The effects of A/B-site substitution on structural, redox and catalytic properties of lanthanum ferrite nanoparticles*", Journal of Materials Research and Technology 8 (2019) 457-466.

[25] Gholizadeh A., "*$La_{1-x}Ca_xCo_{1-y}Mg_yO_3$ nano-perovskites as CO oxidation catalysts: Structural and catalytic properties,*" Journal of the American Ceramic Society 100 (2017) 859–866.

[26] Duan Q., Kong F., Han X., Jiang Y., Liu T., Chang Y., Zhou L., Qin G., Zhang X., "*Synthesis and characterization of morphology-controllable $BiFeO_3$ particles with efficient photocatalytic activity*", Materials Research Bulletin 112 (2019) 104-108

[27] Shang E., Li Y., Niu J., Li S., Zhang G., Wang X., "*Photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid over Pb-$BiFeO_3$/rGO catalyst: Kinetics and mechanism",* Chemosphere 211 (2018) 34-43.

[28] Emamdost A., Fargami Shayeste S., Marandi M., "*Synthesis and investigation of optical and structural properties of nano particles core/shell ZnS/CdS*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 21 (2019) 657-664.

[29] Reddy C.V., Shim J., Cho M., "*Synthesis, structural, optical and photocatalytic properties of CdS/ZnS core/shell nanoparticles*", Journal of

[12] Gholizadeh A., Jafari E., "*Effects of sintering atmosphere and temperature on structural and magnetic properties of Ni-Cu-Zn ferrite nano-particles: Magnetic enhancement by a reducing atmosphere*", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 422 328–36 (2017).

[13] Mahmoudi S., Gholizadeh A., "*Effect of non-magnetic ions substitution on the structure and magnetic properties of $Y_{3-x}Sr_xFe_{5-x}Zr_xO_{12}$ nanoparticles*", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 456 (2018) 46–55.

[14] Gholizadeh A., Malekzadeh A., Ghiasi M., "*Structural and magnetic features of $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ nano-catalysts for ethane combustion and CO oxidation*", Ceramics International 42 (2016) 5707–17.

[15] Gholizadeh A., "*A comparative study of physical properties in Fe_3O_4 nanoparticles prepared by coprecipitation and citrate methods*", Journal of the American Ceramic Society 100 (2017) 3577-3588.

[16] Khedri H., Gholizadeh A., Malekzadeh A., "*Effect of annealing temperature on structural, optical and catalytic properties of Cu-Zn ferrite nanoparticles*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 24 (2016) 297-308.

[17] Gholizadeh A., Tajabor N., "*Influence of N_2- and Ar-ambient annealing on the physical properties of SnO2:Co transparent conducting films*", Materials Science in Semiconductor Processing 13 (2010) 162.

[18] Pawar R.C., Lee C.S., "*Sensitization of CdS nanoparticles onto reduced graphene oxide (RGO) fabricated by chemical bath deposition method for effective removal of Cr (VI)*", Materials Chemistry and Physics 141 (2013) 686-693 .

[19] Wang Y., Liu J., Liu L., Sun D.D., "*High-quality reduced graphene oxidenanocrystalline platinum hybrid materials prepared by simultaneous co-reduction of graphene oxide and chloroplatinic acid*", Nanoscale Research Letters 6 (2011) 241-249 .

[20] Sahoo P.K., Panigrahy B., Li D., Bahadur D., "*Magnetic behavior of reduced graphene*

Physics and Chemistry of Solids 103 (2017) 209-217.

[30] Zou C., Liu S., Shen Z., Zhang Y., Jiang N., Ji W., "*Efficient removal of ammonia with a novel graphene-supported* $BiFeO_3$ *as a reusable photocatalyst under visible light*", Chinese Journal of Catalysis 38 (2017) 20-28.

[31] Soltani T., Lee B.-K., "*Sono-synthesis of nanocrystallized BiFeOe/reduced graphene oxide composites for visible photocatalytic degradation improvement of bisphenol A*", Chemical Engineering Journal 306 (2016) 204–213.